

ЛАЗЕРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ, СОСТАВА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИДА МЕДИ, ПОКРЫТЫХ ПЛЕНКОЙ СЕРЕБРА

С.Т. Пашаян

Институт физических исследований НАН Армении,
Аштарак-2, 0203, Армения, svetlana1207@yahoo.com

Исследовано влияние излучения лазера на основе иттрий-алюминиевого граната (YAG:Nd³⁺) на свойства монокристаллов оксида меди (CuO), покрытых пленкой серебра (Ag). Установлено, что лазерное излучение изменяет микроструктуру поверхности и элементный состав исследуемых образцов. Увеличение плотности энергии лазерного излучения приводит к изменению сопротивления уже при комнатной температуре и значительному росту энергии активации проводимости. Модификация свойств оксидов меди под воздействием лазерного излучения может быть использована для улучшения характеристик различных устройств на их основе.

Введение

В современной науке и технике большой интерес представляет разработка новых структурно модифицированных материалов и исследование их свойств. Для модификации поверхности используются различные способы воздействия: электрохимическое травление [1], нейтронное [2], электронное и ионное облучение [3]. Лазерная обработка поверхности материалов является эффективным методом получения микро- и наноструктурированных материалов в поверхностном слое. В работе [4] наблюдалось изменение электрофизических свойств системы SiO₂/Si под действием лазерного излучения наносекундного диапазона. Авторами работ [5-6] выявлены особенности модификации морфологии, структуры и состава наноразмерных частиц оксидов меди в результате воздействия импульсного лазерного излучения. Изменение морфологии поверхности и химического состава некоторых оксидных кристаллов под действием лазерного излучения УФ диапазона обнаружено в [7]. В последние годы нами проводилось исследование влияния лазерного излучения на микроструктуру поверхности, элементный состав и электропроводящие свойства керамики CuO [8-11]. Цель настоящей работы заключается в изучении возможности лазерной модификации поверхности, состава и электрических свойств монокристаллов CuO, покрытых пленкой серебра.

Методика эксперимента

Для проведения эксперимента использовались монокристаллические образцы оксида меди, полученные разными способами: из газовой фазы (образец № 1) и из раствора в расплаве (образец № 2). На естественные грани этих образцов методом термического испарения в вакууме 6·10⁻⁵ Торр наносилась пленка серебра толщиной ~ 620 нм, которая делилась на 4 области, к каждой из которых прикреплялись контакты. Образцы закреплялись эпоксидным клеем в углублении подложки из гетинакса. Температурная зависимость сопротивления $R(T)$ измерялась четырехзондовым способом, а лазерная обработка осуществлялась YAG:Nd³⁺-лазером с длиной волны 1.06 мкм. Параметры лазерного излучения для образца 1 составляли: плотность энергии $F = 1.9$ Дж/см² и длительность импульса 30 нс. Обра-

зец № 2 подвергался обработке сканированием поверхности кристалла лазерным пучком с плотностью энергии излучения $F = 30$ Дж/см² и длительностью импульса $\tau = 250 \times 10^{-6}$ мкс. Для изучения морфологии поверхности применялся метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с применением электронного микроскопа VEGA TS5130MM. Рентгеновский микроанализ состава образцов производился с использованием микроаналитической системы INCA Energy 300 методом ЕДХ. Все измерения проводились до и после лазерного воздействия на образцы. Далее в тексте образцы, подвергнутые лазерному воздействию, обозначены соответственно 1' и 2'.

Результаты и их обсуждение

Исследуемые монокристаллы имели гладкую поверхность, но с некоторыми дефектами. Лазерная обработка их производилась на гладких участках поверхности. На рис. 1 приведены микрофотографии поверхности образцов после лазерного воздействия.

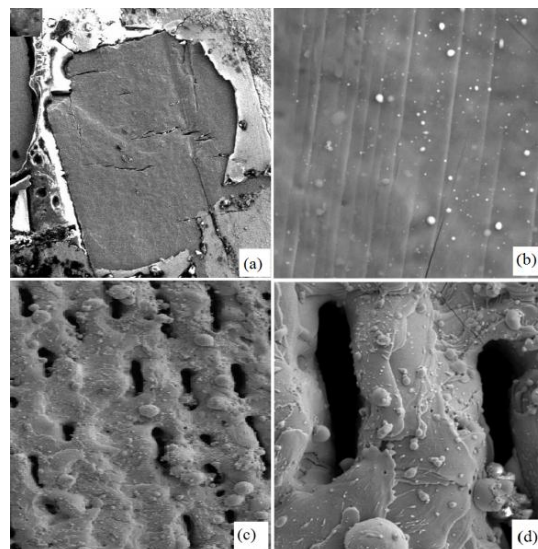


Рис. 1. Микрофотографии поверхности образцов 1' и 2' CuO/Ag после лазерного воздействия: (а) – общий вид; Увеличение: (b) – 5000х, (c) – 300х, (d) – 1000х.

Из рисунка видно, что в результате лазерной обработки произошло испарение пленки серебра с поверхности образца 1' (рис. 1а), а в отдельных областях поверхности (рис. 1б) видны светлые сферические частички микронных размеров. Это, скорее всего, застывшие капельки расплавленной металлической пленки Ag. Морфология поверхности образца 2', подвергнутого воздействию излучения с большей плотностью энергии ($F=30 \text{ Дж/см}^2$), сильно отличается. На рис. 1с и 1д отчетливо видны бороздки, образовавшиеся при сканировании поверхности лазерным пучком. По данным СЭМ их ширина составляет примерно 30 мкм, а расстояния между ними ~50 мкм. Поверхность оплавлена, и на ней нет сферических частичек, которые можно принять за металлические включения.

Состав исследуемых монокристаллов до нанесения пленки серебра и до лазерной обработки близок к стехиометрическому. Это подтверждается данными рентгеновского микроанализа по содержанию элементов в образцах до и после лазерного облучения, приведенными в таблице 1. По этим данным рассчитывалась величина отношения Cu/O. Анализ проводился в различных областях образцов. Как видно, величина отношения Cu/O для образцов 1 и 2 до лазерной обработки варьируется в пределах 0.9–0.997. Для образца 1', который подвергался воздействию излучения с меньшей плотностью энергии, это отношение практически не меняется.

Однако лазерная обработка под действием излучения с большей плотностью энергии приводит к значительному увеличению отношения Cu/O (от 1.28 до 2.06). Об этом свидетельствуют данные по элементному составу образца 2', в котором после лазерной обработки обнаруживаются атомы серебра в значительном количестве. Как известно, при высоких температурах оксид меди теряет кислород [11]. Таким образом, увеличение отношения Cu/O может происходить в результате теплового воздействия лазерного излучения.

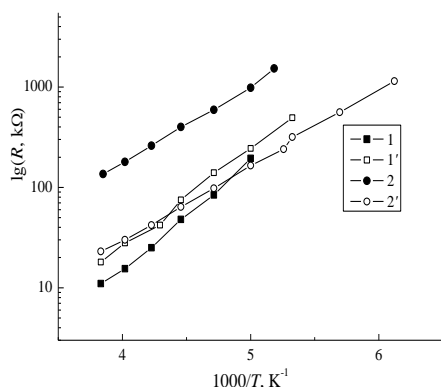


Рис. 2. Температурная зависимость сопротивления образцов CuO/Ag. Номера графиков соответствуют номерам образцов.

Исследование температурной зависимости сопротивления $R(T)$ проводилось четырехзондовым методом в интервале температур 77–300 К.

Для этого образцы, находящиеся в герметичной вставке, охлаждались постепенным погружением в сосуд Дьюара с жидким азотом. У всех образцов наблюдался полупроводниковый ход зависимости $R(T)$. На рис. 2 представлены графики зависимости сопротивления от обратной температуры в логарифмической шкале.

Таблица 1. Содержание элементов в образцах CuO/Ag

Область образца/ анализируемая область, мкм ²	O, ат%	Cu, ат%	Ag, ат%	Cu/O
Образец 1				
Край образца/ 140 x140	52.02	47.98	-	0.92
Центр образца/ 5 x5	52.59	47.41	-	0.9
Образец 1'				
Центр образца/ 140 x140	49.38	50.62		1.025
Центр образца / 5 x5	49.8	50.2		1.01
Край образца/ 5 x5	50.88	48.05	1.06	0.95
Центр образца/ 5 x5	49.14	50.86		1.035
Край образца/ 5 x5	50.16	49.44	0.41	0.99
Образец 2				
Край образца/ 140 x140	50.07	49.93	-	0.997
Центр образца/ 140 x140	51.44	48.56	-	0.94
Край образца/ 5 x5	51.47	48.53	-	0.94
Центр образца/ 5 x5	51.2	48.8	-	0.95
Край образца/ 5 x5	51.85	48.15	-	0.93
Образец 2'				
Край образца / 5x5	37.91	61.16	0.93	1.61
Край образца 2/ 5x5	32.17	66.37	1.46	2.06
Край образца 3/ 5x5	34.84	63.72	1.43	1.83
Центр образца/ 5 x5	38.07	60.81	1.12	1.58
Центр образца/ 5 x5	41.44	57.53	1.02	1.39
Центр образца/ 5 x5	43.26	55.22	1.52	1.28
Центр образца/ 5 x5	39.17	59.75	1.09	1.53

По графикам рассчитывалась энергия активации проводимости образцов. Результаты расчетов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Энергия активации образцов CuO до и после лазерного облучения

№ образца	F , Дж/см ²	W , эВ	δW , эВ	ΔW , эВ
1	-	0.38	0.0082	0.02
1'	1.9	0.40	0.0057	
2	-	0.22	0.0027	0.11
2'	30	0.33	0.0079	

В таблице приводятся также данные по средней статистической ошибке δW , плотность энергии лазерного излучения и разность значений энергии активации до и после лазерной обработки ΔW . Сопоставление графиков зависимости $R(T)$ и данных таблицы 2 показывает, что сопротивление образцов 1 и 1' при комнатной температуре почти не изменяется под влиянием лазерного излучения с малой плотностью энергии. Разность значений энергии активации проводимости этих же образцов до и после лазерного облучения совсем незначительна ($\Delta W = 0.2$ эВ). Полученные данные для образцов 2 и 2' приводят к выводу о том, что под воздействием лазерного излучения с большой плотностью энергии оба эти параметра существенно изменяются: наблюдается уменьшение сопротивления при комнатной температуре и увеличение энергии активации ($\Delta W = 0.11$ эВ).

Закключение

На основе полученных результатов выявлено, что лазерное излучение приводит к изменениям в поверхностном слое монокристаллов CuO. Под влиянием лазерного излучения пленка серебра, которой были покрыты образцы, испаряется и атомы серебра внедряются в состав кристаллов.

С увеличением плотности энергии лазерного излучения наблюдалось уменьшение сопротивления при комнатной температуре и увеличение энергии активации проводимости ($\Delta W = 0.11$ эВ). Таким образом, лазерная обработка является достаточно простым способом обогащения монокристаллов CuO примесями различных металлов и позволяет варьировать в широких пределах элементный состав и энергию активации проводимости оксидов меди.

Автор выражает благодарность В.Т. Татояну и В.С. Кузаныану за помощь в эксперименте, а также А.С. Кузаныану – за полезные советы.

Список литературы

1. Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. // Surface science reports. 2000. V. 38. P.1.
2. Singh B.N., Leffers T. and Horsewell A. // Il Philos. Mag. A. 1986. V. 53. P. 233.
3. Лошкарёва Н.Н., Сухоруков Ю.П., Гижевский Б.А., Арбузов В.А., Наумов С.В., Самохвалов А. А. // ФТТ. 1995. Т. 37. С. 376.
4. Скворцов А.М., Халецкий Р.А., Хуинь К.Т. // Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО. 2013. № 1. С. 83.
5. Бураков В.С., Савастенко Н.А., Тарасенко Н.В., Невар. Е.А. // ЖПС. 2008. Т. 75. С. 372.
6. Бураков В.С., Невар Е.А., Неделько М.И., Тарасенко Н.В. // Рос. хим. ж. 2014. LVII.
7. Kuzanyan A.S., Badalyan G.R., Kuzanyan V.S., Nikogosyan V.R., Pilosyan S.Kh., Nesterov V.M. // Quantum Electronics. 2011. V. 41. С. 619.
8. Kuzanyan A.S., Pashayan S.T., Tatoyan V.T. et al. // Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser. 2012. Т. 15. С. 161.
9. Кузаныан А.С., Пашаян С.Т., Татоян В.Т. // Изв. НАН РА, Физика. - 2014. - 49. - С.28.
10. Кузаныан А.С., Пашаян С.Т., Кузаныан В.С., Татоян В.Т. // ФТТ. 2014. Т. 56. С. 641.
11. Пашаян С.Т., Кузаныан А.С. // Изв. РАН. Физика. 2015. Т. 50. С. 251.

LASER MODIFICATION OF THE SURFACE, COMPOSITION AND ELECTRICAL PROPERTIES OF SINGLE CRYSTALS OF COPPER OXIDE, COATED WITH SILVER FILM

Svetlana Pashayan

Institute for Physical research NAS of Armenia, Ashtarak-2, 0203, Republic of Armenia
svetlana1207@yahoo.com

Laser surface treatment of materials is an effective method to obtain micro- and nanostructured materials on the surface layer. In this paper we investigate the possibility of modification of the properties of copper oxides (CuO) single crystals, covered with silver film under the influence of laser radiation. For the experiment single crystals samples of copper oxide were used, obtained by different ways: from the gas phase and from the solution in the melt. Silver films with thickness of ~ 620 nm were deposited on the natural verge of the samples by thermal evaporation in a vacuum $6 \cdot 10^{-5}$ Torr. The temperature dependence of the resistance $R(T)$ was measured by the four-probe method in the temperature range of 77-300 K in nitrogen atmosphere. The laser treatment carried out by 1.06 μ m YAG: Nd³⁺ laser. Laser parameters for sample 1 were: the energy density $F = 1.9$ J/cm² and a pulse duration of 30 ns. The crystal surface of sample 2 was treated by laser beam scanning with energy density $F = 30$ J/cm² and pulse duration $\tau = 250 \times 10^{-6}$ μ s. The surface morphology of the samples was investigated by the scanning electron microscope VEGA TS5130MM. The X-ray microanalysis of the composition of the samples was performed using INCA Energy 300 microanalysis system by EDX method. All measurements were performed before and after laser exposure.

Laser treatment carried out on the smooth surface areas of crystals. It has been found that the laser radiation alters the microstructure of the surface and the elemental composition of the samples. Laser processing by irradiation with higher energy density leads to significant increase in the ratio of copper and oxygen (Cu/O). The temperature dependences of all samples exhibited semiconducting behavior. The activation energy of conductivity of the samples was calculated and results are presented in Table 2. The increase of the energy density of the laser radiation causes change in resistance at room temperature and a significant increase in the activation energy of conductivity ($\Delta W = 0.11$ eV).

Obtained results revealed that the laser radiation leads to changes in the surface layer of CuO single crystals. Under the laser radiation influence, silver film, which was used for samples coating, evaporated and the atoms are injected into the crystal. Thus, the laser processing is sufficiently simple method to enrich CuO single crystals of various metals and impurities and allows widely vary the change of elemental composition and activation energy of conductivity of copper oxides.